1869

Lieutier

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

DU SAVON

DE MARSEILLE

ET DES SUBSTANCES QUI SERVENT A SA FABRICATION

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE A L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS

POUR OBTENIR LE DIPLOME DE PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

Le Décembre 1869

PAR

Léon-Louis-Paul-Marie **LIEUTIER**

Né à Marseille (Bouches-du-Rhône).





PARIS
TYPOGRAPHIE DE CH. MARÉCHAL
16, PASSAGE DES PETITES-ÉCURIES
(Rue d'Enghien, 20)

1869

ADMINISTRATEURS

MM. BUSSY, directeur.
CHATIN, professeur titulaire.
CHEVALLIER, professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE

M. CAVENTOU.

PROFESSEURS

MM. BUSSY	Chimie inorganique.
BERTHELOT	Chimie organique.
LECANU	Pharmacie.
CHEVALLIER	id.
CHATIN	Botanique.
MILNE-EDWARDS	Zoologie.
BOUIS	Toxicologie.
BUIGNET	Physique.
PLANCHON	Histoire naturelle des Médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. GAVARET.
BOUCHARDAT.

AGRÉGÉS

MM. L. SOUBEIRAN.
RICHE.
BAUDRIMONT.
BOURGOIN.

MM. JUNGFLEISCH.
LE ROUX.
MARCHAND.

A MON PÈRE

A MA MÈRE

A MES FRÈRES ET SŒURS

A M. GARCIN DE TASSY

MEMBRE DE L'INSTITUT, ETC.

HOMMAGE D'AFFECTUEUSE RECONNAISSANCE

A MES AMIS

PRÉPARATIONS

GALÉNIQUES

1° *Savon médicinal*

Soude caustique liquide..........	500
Huile d'Amandes...............	1050

2° *Savon animal.*

Moelle de Bœuf.................	1000
Soude caustique liquide 1.33.....	500
Chlorure de Sodium.............	200

3° *Emplâtre de Savon.*

Emplâtre simple	2000
Cire blanche..................	100
Savon blanc...................	125

4° *Teinture de Savon.*

Savon blanc de Marseille.........	200
Carbonate de Potasse............	10
Alcool.........................	1000

5° *Dosage de la Soude dans un Savon de Marseille.*

CHIMIQUES

1° *Ammoniaque en solution.*

Chaux éteinte..................	1000
Chlorhydrate d'Ammoniaque.....	1000

2° *Carbonate d'Ammoniaque.*

Corne de cerf...................	1000

3° *Acétate d'Ammoniaque.*

Acide acétique concentré..........	100
Carbonate d'Ammoniaque........	100

4° *Benzoate d'Ammoniaque.*

Acide benzoïque................	50
Ammoniaque en solution........	40

5° *Valérianate d'Ammoniaque.*

Acide valérianique..............	50
Ammoniaque	q. v.



DU SAVON

DE MARSEILLE

ET DES SUBSTANCES QUI SERVENT A SA FABRICATION

En commencant un travail sur les savons, je n'ai pas eu la prétention d'en faire une étude complète. Il faudrait d'autres limites que celles d'une thèse pour traiter un si vaste sujet. Je me suis borné ici à consigner les observations que j'ai pu recueillir moi-même dans les savonneries marseillaises et les renseignements que je dois à l'obligeance de plusieurs industriels éclairés.

Avant de parler de la fabrication, j'ai cru devoir dire quelques mots sur l'historique des savons de Marseille. J'ai consacré quelques pages à la théorie de la saponification, puis j'ai rapidement passé en revue les corps gras qui servent à la confection de ces savons. Je me suis arrêté un moment à la soude qu'on y combine, puis j'ai exposé le procédé de saponification. Je termine par l'analyse des savons et le moyen de reconnaître les fraudes pratiquées dans ce genre d'industrie.

I.

HISTORIQUE

Le mot *savon* paraît avoir pour étymologie le mot latin *sebum*, suif.

Les Celtes employaient le mot *saboun*, qui est resté dans la langue provençale et dont les Grecs firent *sapon* (1).

(1) Poutet, Traité des Huiles et des Savons.

Le savon était connu dans l'antiquité. Les Ecritures sacrées en font mention. Dans les ruines de Pompéï on a trouvé une savonnerie renfermant encore des produits parfaitement conservés après 1700 ans.

Pline dit que le savon fut inventé dans la Gaule celtique, et il est reconnu qu'avant l'arrivée de César dans ce pays, les arts qui tiennent à l'industrie n'étaient réellement cultivés avec soin que chez les Marseillais et dans leurs colonies. A eux paraît donc revenir l'honneur de la découverte. Dans son histoire naturelle, Livre XXVIII, chap. XII, il dit : *Prodest et sapo galliarum hoc inventus rutilandis capillis. Fit ex sebo et cinere. Optimus fagino et caprino*; *duobus modis*, *spissus ac liquidus.* « Le savon inventé dans les Gaules sert à faire luire les cheveux. Il se fait avec du suif et des cendres. Le meilleur est celui de cendres de hêtre et de suif de chevreau. Il est de deux sortes : épais ou liquide. » Plusieurs autres auteurs parlent du savon des Gaules. Les Celtes et les Gaulois l'employaient dans les maladies de la peau. Les Arabes le prescrivirent les premiers à l'intérieur. C'était du savon de graisse ou de suif. Jusqu'au XIIe siècle la fabrication ne paraît pas avoir été considérable. C'est que le savon ne fut employé jusque là que comme cosmétique. Mais il devint un objet de consommation quand s'introduisit l'usage des toiles de coton.

L'huile d'olive fut substituée aux graisses vers la fin du VIIIe siècle.

Au XVIIe siècle, le territoire d'Arles fournissait toute la soude végétale nécessaire. On en exportait même en Espagne et en Italie; mais l'usage du linge s'étant répandu plus généralement en Europe, la consommation augmenta et Marseille fut obligée de demander des soudes à l'Espagne et à l'Italie.

A l'époque des guerres de la République, la France ne pouvait plus s'approvisionner de soudes en Espagne; c'est alors qu'on mit en pratique le procédé découvert en 1793 par Leblanc et Dizé. Les premières soudes artificielles furent fabriquées à Saint-Denis par MM. Gautier et Barrera en 1807.

Les Bouches-du-Rhone virent s'établir les premières fabriques sur les côtes de la Méditerranée en 1808.

II.

DES CORPS GRAS

Un savon est un véritable sel formé par la combinaison d'une base avec les acides gras.

Tous les oxydes métalliques peuvent être la base d'un savon. De plus un savon peut être formé avec une base organique. C'est ainsi que l'on a introduit naguère dans la pratique pharmaceutique des savons d'alcaloïdes.

Quels sont les acides gras employés et comment les produit-on?

Les acides gras sont contenus dans les corps gras, qui abondent dans la nature. Il n'est en effet aucun être du règne animal ou végétal qui n'en renferme. Chez les animaux c'est la graisse, le suif, la moëlle ; chez les végétaux, ce sont diverses huiles fixes.

Un corps gras se définit toute substance neutre, insoluble dans l'eau, onctueuse au toucher, tachant le papier, combustible à une température élevée et susceptible, sous l'action des alcalis, de se décomposer en un ou plusieurs acides qui se combinent à l'alcali et en un corps neutre. Cette combinaison des acides à l'alcali est un savon. Quant au corps neutre, il joue dans le corps gras le rôle que joue un alcool dans les éthers composés. Ce fait a été énoncé pour la première fois en 1833 par M. Chevreul. Le corps neutre n'est pas autre chose que le *principe doux des huiles* découvert en 1799 par Schéele et nommé *glycérine* par M. Chevreul.

M. Berthelot en 1854 a reconnu sa véritable constitution chimique et lui a donné la formule $C^6 H^8 O^6$.

En traitant la glycérine par l'acide stéarique à chaud, ce savant a formé un éther de la glycérine, l'éther protostéarique ou stéarine + un équivalent d'eau :

$$C^6 H^8 O^6 + C^{36} H^{36} O^4 = (C^6 H^6 O^4) C^{36} H^{36} O^4 + H^2 O^2$$

Cet éther protostéarique chauffé avec une nouvelle molécule d'acide stéarique a donné la distéarine ou éther distéarique :

$$C^6 H^6 O^4, C^{36} H^{36} O^4 + C^{36} H^{36} O^4 = C^6 H^4 O^2 (C^{36} H^{36} O^4)^2 + H^2 O^2$$

La distéarine traitée de même par une molécule d'acide stéarique a donné la tristéarine :

$$C^6 H^4 O^2 (C^{36} H^{36} O^4)^2 + C^{36} H^{36} O^4 = C^6 H^2 (C^{36} H^{36} O^4)^3 + H^2 O^2$$

Voilà un corps qui, traité par un acide, donne un éther avec élimination d'eau. Ce sont bien là les caractères d'un alcool. Une nouvelle molécule d'acide stéarique n'ayant pu se combiner à la tristéarine, M. Berthelot a reconnu que la glycérine est un alcool triatomique. Il a vu aussi que la formule de cette tristéarine est la même que celle de la stéarine naturelle; que l'oléine naturelle est un éther trioléique et la palmitine un éther tripalmitique de la glycérine.

Les corps gras sont donc des mélanges, dans diverses proportions, de *trioléine*, *tristéarine* et *tripalmitine*, éthers formés par la combinaison de la glycérine avec les acides oléique, stéarique et palmitiqué. Les proportions d'éthers gras formant les corps gras varient pour chaque corps. Ils sont d'autant plus consistants qu'ils contiennent plus d'oléine et de stéarine et d'autant plus faibles qu'ils renferment plus d'oléine.

Ces éthers sont tous plus légers que l'eau.

Quand on chauffe un corps gras au-dessus de 300°, ces acides se décomposent et donnent naissance à des carbures d'hydrogène, homologues du gaz oléfiant et qui ont pour formule $C^{2n} H^{2n}$. Ces carbures brûlent avec une flamme éclairante. En même temps il se forme de l'*acroléine* $C^6 H^4 O^2$, provenant de la glycérine qui perd 4 équivalents d'eau. A l'état de pureté, les corps gras sont incolores, mais le plus souvent ils sont teintés en jaune, brun ou même vert. Cette teinte est particulièrement due à la coloration de la partie liquide ou oléine.

Les acides énergiques détruisent peu à peu les corps gras et en séparent les acides gras.

L'acide sulfurique concentré s'échauffe avec les corps gras et détermine un dégagement d'acide sulfureux, si l'on ne refroidit pas le mélange. Les matières grasses se dédoublent. Il y a production *d'acide sulfoglycérique* $C^6 H^7 O^5 (SO^3)^2 HO$, et de combinaisons entre les acides gras et l'acide sulfurique. Les acides *sulfoléique, sulfostéarique* et *sulfopalmitique* ainsi formés sont eux-mêmes décomposés par l'eau sous l'influence de la chaleur et les acides gras sont mis en liberté. C'est là ce qu'on appelle *saponification* sulfurique. En traitant le suif de cette manière, plusieurs industriels recueillent les acides gras solides parfaitement incolores et propres à être coulés immédiatement en bougies. L'oléine est utilisée d'autre part.

L'acide azotique concentré attaque les corps gras avec violence. Quelquefois la matière prend feu.

L'acide azotique étendu agit d'une manière plus calme et donne naissance aux mêmes produits qu'on obtient en opérant séparément sur la glycérine et sur les acides gras. L'acide azotique finit même par convertir les corps gras en acide oxalique.

Les *alcalis*, les terres alcalines, et les oxydes isolent la glycérine et se combinent aux acides gras pour former les *savons*.

OLÉINE $C^{114} H^{104} O^{11}$

L'oléine reste liquide jusqu'à 4°. Quand elle est pure, elle est incolore, inodore et insipide. Sa densité est comprise entre 0,90 et 0,92. Insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool, elle se dissout presque en toutes proportions dans l'éther,

Elle s'oxyde lentement au contact de l'air. Soumise au contact de la chaleur dans une cornue elle se vaporise en partie seulement. La masse se décompose en carbures d'hydrogène gazeux ou liquides, en acide *sébacique* $C^{20} H^{18} O^8$ et en *acroléine* $C^6 H^4 O^2$.

Elle se trouve en abondance dans l'huile d'olive.

On l'extrait en refroidissant l'huile à 0°. On décante la partie liquide que l'on fait solidifier à son tour et dont on sépare ce qui est resté liquide. L'oléine ainsi obtenue n'est pas pure. Pour l'avoir pure, il faut former un savon. L'oléine nagera pure.

L'oléine traitée par l'acide azotique, le nitrate acide de mercure, ou l'acide hypoazotique, se transforme en un isomère, *l'élaïdine*, qui est solide. C'est de l'élaïdine qu'on obtient, quand en pharmacie on traite l'axonge par l'acide azotique pour faire la *pommade oxygénée.*

La propriété qu'ont certaines huiles de durcir par l'action de l'air, (*huiles siccatives*), tient à une altération de leur oléine, dont la nature n'est nullement celle de l'oléine des huiles que l'air ne fait pas rancir. Cette variété d'oléine a été nommée *linoléine*, à cause de l'huile de lin qui en renferme. La *linoléine* ne donne pas d'acide oléique par la saponification et ne durcit pas par l'hyponitride.

ACIDE OLÉIQUE $C^{36} H^{35} O^{2}$

L'acide oléique pur constitue au-dessus de 14° un liquide incolore et limpide, huileux, inodore, insipide, ne rougissant pas le tournesol. Il ne rougit que quand il est impur et alors sa saveur est acre et il a une légère odeur de rance.

Il s'altère très facilement au contact de l'air, quand il est liquide et peut même absorber jusqu'à vingt fois son volume d'oxygène.

Par distillation il se décompose en donnant beaucoup de gaz carboné.

L'acide sulfurique concentré le dissout. La solution est précipitée par l'eau. Si on chauffe la solution, elle noircit et dégage de l'acide sulfureux. Les acides azoteux et azotique transforment l'acide oléique en acide élaïdique.

On l'obtient dans l'industrie sous le nom *d'huile de suif* comme accessoire dans la fabrication des bougies stéariques. Il est encore mêlé de beaucoup d'oléine et d'acides gras solides qui y sont dissous. On le purifie en saponifiant l'oléine par une lessive de potasse caustique.

On sépare l'acide oléique pur par l'acide chlorhydrique et l'on fait refroidir à 0° pour faire cristalliser les acides palmitique et stéarique.

STÉARINE $C^{114} H^{112} O^{12}$

La *Stéarine* ou éther tristéarique de la glycérine est un corps solide, cristallisant en lames nacrées et brillantes, par solution dans l'alcool ou l'éther. Lorsqu'elle a été fondue elle se prend par refroidissement en une masse homogène, incolore, ne présentant aucune apparence cristalline. Son point de fusion est, d'après M. Duffy à 64,2 (*). M. Heintz lui donne un point de fusion transitoire à +55° et un autre définitif à +71°,6. L'alcool ne la dissout sensiblement que quand il est bouillant et l'abandonne presque totalement à la température ordinaire. L'éther bouillant la dissout en toute proportion et n'en conserve à +15° que 1/225 de son poids. La stéarine existe non-seulement dans les graisses animales, mais encore dans certains corps gras d'origine végétale, tels que le beurre d'Illipé (Bassia Butyracea) Roxb (Sapotées), et le beurre de Cacao (Theobroma Cacao), Bittneriacées (**).

On l'obtient en traitant sept ou huit fois le suif par l'éther. La *stéarine* est reçue sur un linge.

ACIDE STÉARIQUE $C^{36} H^{36} O^{4}$

Cet acide cristallise par fusion en aiguilles brillantes, solubles en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Il fond à 70°, répand des vapeurs à 300° et distille en produisant de l'eau, de l'acide carbonique, un hydrogène carboné et de la *stéarone*.

Pour l'obtenir pur on fait dissondre le savon de suif dans six ou huit parties d'eau chaude, puis on étend la dissolution de 40 à 50 parties d'eau froide. Il se sépare ainsi par un long repos un mélange de bi-

(*) Malaguti. Traité de chimie. T. III.

(**) Soubeiran. Traité de pharmacie. Revu par Regnault.

stéarate et de bipalmitate de potasse qu'on recueille sur un filtre et qu'on lave. Le précipité une fois sec est dissous dans l'alcool à 82° centésimaux. La dissolution laisse reposer par refroidissement la plus grande partie du bistéarate qui, purifié par plusieurs cristallisations, est enfin décomposé par l'acide chlorhydrique. Soumis à l'action azotique il donne naissance à deux séries d'acides volatils dont l'une est monoatomique, l'autre biatomique.

PALMITINE $C^{102} H^{101} O^{12}$

La *palmitine* ou éther tripalmitique de la glycérine fait partie de la plupart des graisses et huiles. Elle abonde dans l'huile de palme dont on la retire, pour l'avoir pure, en la traitant par l'alcool bouillant. On la fait cristalliser dans l'éther.

Elle est inodore, incolore et cristalline; elle se liquéfie vers 60°; mais après la fusion elle redevient solide à 46°.

Presque insoluble dans l'alcool, elle se dissout très-bien dans l'alcool et l'éther bouillants.

ACIDE PALMITIQUE $C^{32} H^{32} O^{4}$

Il est solide et cristallisé. On l'obtient comme l'acide stéarique.

La *margarine*, d'après les recherches de M. Heintz, n'est qu'un mélange de *palmitine* et de *stéarine*.

Suivant le même savant, l'*acide margarique* est un mélange d'acide palmitique $C^{32} H^{32} O^{4}$ et d'acide stéarique $C^{36} H^{36} O^{4}$. Il appuie son opinion sur ce qu'en fondant ensemble 9 à 10 parties d'acide palmitique et une partie d'acide stéarique on obtient, après refroidissement, une agglomération d'aiguilles brillantes, nacrées, fusibles à 60° comme l'acide margarique, quoique les deux acides employés fondent, l'un à 62°, l'autre à 69°. De plus, quand on soumet l'acide margarique à plusieurs cristallisations successives dans l'alcool, on finit par obtenir de

l'acide palmitique pur, fusible à 62° et qui ne cristallise plus en aiguilles. Enfin, si l'on mêle de l'acide palmitique avec des quantités croissantes d'acide stéarique, le point de fusion s'abaisse graduellement jusqu'à 54°,25, puis il s'élève de nouveau et s'approche de plus en plus du point de fusion de l'acide stéarique. (*)

DIVERSES ESPÈCES DE CORPS GRAS

employés pour la Fabrication des Savons de Marseille

Les corps gras employés dans la fabrication des savons de Marseille sont : en première ligne, l'huile d'olive, puis l'huile de Sésame, l'huile d'Arachide, l'huile de lin, l'huile de coco, l'huile de palme et les suifs.

1° HUILE D'OLIVE

Cette huile est obtenue par expression du fruit de l'olivier *Olea europea* (Oléinées). Cet arbre, regardé depuis l'origine du monde comme un des plus utiles et des plus précieux paraît être originaire de l'Asie. Transporté en Europe par les Grecs et les Romains, il s'est propagé sur toutes les côtes de la Méditerranée. Il abonde en Grèce, en Italie, en Espagne. En France, sa culture ne dépasse pas la Provence et quelques départements limitrophes. Un froid trop rigoureux le fait périr ; mais sous un climat doux il peut devenir plusieurs fois séculaire. Les olives obtenues en France ne peuvent suffire à la consommation. Aussi pour satisfaire aux besoins de l'alimentation et de l'industrie, le commerce français est-il forcé de demander des huiles dans le Levant, la Grèce, l'Italie, l'Espagne et l'Afrique. L'Italie, en outre des huiles industrielles, fournit des huiles comestibles de bonne qualité. On sait

(1) Malagati. Chimie, t. III, p. 356.

cependant que le Languedoc et la Provence (Aix, surtout), produisent celles qui sont le plus recherchées pour la table.

Le fruit de l'olivier est une drupe avoïde, charnue, de grosseur variable avec l'espèce. Cette drupe est au moment de la maturité, d'un noir violacé à l'extérieur. La pulpe ou chair d'abord âcre et désagréable devient douce quand le fruit est mûr, c'est-à-dire quand toute l'huile s'y est formée. Le péricarpe entoure un noyau oblong, ligneux, très-dur, renfermant une amande blanchâtre recouverte d'une membrane très-mince.

Toutes les parties de l'olive peuvent donner de l'huile. Mais la plus grande quantité est contenue dans les cellules du parenchyme charnu du péricarpe.

La cueillette des olives se fait soit à la main, quand on veut obtenir de l'huile *vierge*, soit au moyen de perches. La récolte doit se faire avant la maturité si on veut avoir une plus belle huile; mais c'est au préjudice de la quantité. On a remarqué que les grosses variétés d'oliviers donnaient une huile inférieure à celle produite par des fruits plus petits, moins pulpeux et même plus acerbes. Les petites variétés sont aussi moins facilement attaquées par les insectes.

Dans le Midi de la France, les olives sont portées au moulin dans les mois de novembre et décembre. Celles destinées à l'huile de table sont broyées entre des meules assez légèrement pour que le noyau ne soit pas écrasé. La pulpe est enfermée dans des cabas en sparte appelés *scoufins* et soumise à la presse à froid. Il en découle une huile d'un jaune verdâtre ou d'un jaune d'or suivant les localités. Cette huile conserve le goût du fruit. La pâte contenue dans les *scoufins* est *dégrumée*. On verse dessus une mesure d'eau bouillante et on procède à une seconde pression. L'eau entraîne avec elle la plus grande partie de l'huile restée dans la pâte, c'est là l'huile *comestible* ordinaire. On la produit aussi en soumettant à la presse les olives écrasées et mélangées d'eau bouillante. La troisième qualité est l'huile *lampante* ou *à fabrique*. Elle provient d'olives de choix inférieur ou d'olives qu'on a laissé *marcir*, c'est-à-dire fermenter légèrement avant de les porter au pressoir. Elle n'est livrée au commerce qu'après avoir séjourné quelques

mois dans de vastes récipients pour déposer les corps étrangers provenant de la trituration de l'olive et se clarifier.

Quand on a extrait par l'eau bouillante toute l'huile que l'on peut obtenir au moyen du pressoir, on décharge les *scoufins*. Il y reste une pâte desséchée qu'on appelle *marc* ou *grignon*, formée par les débris du péricarpe et du noyau. Cette pâte est brisée à la meule ; on l'asperge souvent d'eau bouillante. On la jette alors dans de grands bassins pleins d'eau. Elle est remuée, lavée ; puis on laisse reposer le tout. Au bout de quelque temps il s'est formé une couche huileuse à la surface du bassin. On la fait passer successivement dans plusieurs bassins pleins d'eau jusqu'à ce qu'elle se soit débarrassée de tout débris de fruit. L'huile ainsi obtenue est l'huile de *récense ;* elle est très-épaisse et colorée en vert par la résine que M. Chevreul a appelée *viridine.* Si quelquefois elle est brune, c'est que les grignons avaient subi une altération.

Par le repos, elle se divise en deux couches, l'une limpide, qui sert à graisser les machines, une autre épaisse très-chargée en stéarine dont la savonnerie utilise les propriétés siccatives pour contrebalancer la faiblesse des huiles de graines. Cette huile épaisse est appelée huile *de récense* proprement dite. Elle est surtout employée pour la fabrication des savons solides ou *de coupe ferme*, destinés aux pays chauds. Toutes les eaux de lavage des huileries sont réunies dans de vastes citernes appelées *enfer.* Au bout d'un certain temps elles sont surnagées par une huile infecte qu'on nomme *huile d'enfer.*

Les huileries de la Provence fournissent très peu d'huile d'olive à la savonnerie Marseillaise. Les fabricants n'achètent guère sur place que des *récenses*, car presque toutes les huiles du midi sont destinées à la table et trop fines pour être employées dans l'industrie. Mais il arrive à Marseille des *huiles à fabrique* de la Corse, de l'Algérie, de l'Espagne, de l'Italie méridionale, du Maroc, de Tunis et du Levant.

Les huiles de ces divers pays varient dans leur composition ; c'est ainsi que certaines huiles d'olive du Levant, celle de Candie, par exemple, sont plus chargées en stéarine que celles de Tunis et nécessitent pour être saponifiées des lessives moins fortes. Au contraire pour

des huiles très-riches en oléine on est obligé d'employer des solutions alcalines très-concentrées.

L'huile d'olive rancit facilement, mais ne s'épaissit pas. D'autres huiles au contraire, comme l'huile de lin, de noix, de chénevis, d'œillette, etc., se solidifient. De là, la division des huiles *en siccatives et non siccatives*. Cette propriété est due à l'*oléine* qui s'altère en s'oxydant. Le produit de cette altération est, pour les huiles non siccatives, un acide dont l'odeur est désagréable et qui irrite la gorge ; pour les huiles siccatives, c'est la formation d'une véritable résine.

L'oléine des huiles siccatives est désignée sous le nom de *linoléine*. Cette variété d'oléine ne durcit pas et ne se transforme pas en *élaïdine* sous l'influence de l'acide hypoazotique. C'est sur ce principe qu'est basé le procédé découvert par Poutet de Marseille, pour reconnaître la pureté de l'huile d'olive. Le réactif Poutet composé, comme on sait, de mercure, 12, acide azotique à 38° Baumé, 15, doit à l'acide hypoazotique qui y reste dissous, le pouvoir de solidifier dans quelques heures, 90 d'huile d'olive pure. La présence de l'hypoazotide dans cette solution d'azotate de mercure a été reconnue par M. Boudet. Ce réactif ayant l'inconvénient de s'altérer rapidement, M. Boudet, en 1832, a proposé l'emploi de l'acide hypoazotique additionné de trois fois son poids d'acide azotique. M. Barbot, en 1846, a indiqué le bioxyde d'azote dissous dans l'acide azotique.

Depuis, d'autres procédés d'essai des huiles ont été donnés par M. Diesel ; puis plus tard M. Crace-Calvert a dressé des tableaux comparatifs de la coloration produite par l'acide azotique sur les diverses huiles. M. Marchand s'est servi de l'acide sulfurique ; M. Perrot, de l'acide sulfurique saturé de bichromate de potasse ; M. Behrens, puis M. Cyrille Cailletet ont indiqué le mélange des acides sulfurique et azotique. M. Lipowitz a montré qu'une solution de 1 p. °/₀ de chlorure de chaux neuf fait séparer 8 p. °/₀ d'huile d'olive en deux couches au bout de 4 à 5 heures. Par addition d'huile d'œillette, la séparation est incomplète.

M. Chateau s'est adressé au bisulfure de calcium, au chlorure de zinc, au bichlorure d'étain etc. ; M. Fauré, au chlore, puis à l'ammo-

niaque ; M. Crace-Calvert, à l'eau régale, puis aux alcalis ; M. Laillier, au mélange d'acide chromique et d'acide azotique à 40° etc. On emploie aussi le réactif Hauchecorne.

La densité, la chaleur, l'électricité, sont mises à profit pour apprécier la pureté de l'huile d'olive. C'est ainsi qu'ont été construits l'*oléomètre* à froid de Lefebvre d'Amiens, l'*éclaïomètre* de Gobley, le *diagomètre* de Rousseau. M. Maumené a utilisé l'élévation de température produite par le mélange d'une huile avec l'acide sulfurique. Il a remarqué qu'au contact de l'acide sulfurique concentré les huiles siccatives s'échauffent toujours bien plus que les huiles grasses non siccatives et même donnent lieu à un dégagement d'acide sulfureux. M. Féhling a repris ces observations.

Certains industriels se contentent d'une épreuve par le goût et l'odorat et arrivent à reconnaître d'une manière surprenante la provenance ou la plus ou moins grande pureté d'une huile par ce simple moyen organoleptique.

Pour la fabrication des savons, surtout des savons blancs, on préfère les huiles incolores et l'on rejette les huiles vertes, dont la viridine pourrait altérer la blancheur du produit.

Les huiles rances se combinent avec beaucoup plus de difficulté à l'oxyde de sodium que les huiles pures. Le même fait se produit pour les huiles oxydées par l'acide azotique. C'est ce qu'on peut observer en traitant de l'emplâtre simple par un acide. M. Frémy qui a fait le premier cette remarque, a vu que dans ces conditions, les corps gras n'ont plus d'affinité avec les oxydes jaune et rouge de plomb, tandis que ces mêmes corps gras s'unissent au carbonate du même métal. (Poutet, p. 55.)

Les huiles troubles et chargées de fèces procurent des savons colorés et moins de produit. La cause en est dans les matières féculentes qui se transforment en mucilage sous l'influence de l'alcali. Une portion du mucilage est entraînée par les lessives ; l'autre reste combinée au savon et en altère la couleur. Aussi, les manufacturiers laissent-ils déposer leurs huiles dans des citernes appelées *piles* et ne soutirent-ils que la partie claire. La lie est épurée au moyen de l'acide sulfurique

dans les usines *ad hoc*. Quand ils achètent des huiles d'olive, les fabricants laissent reposer les échantillons pendant quelques jours à une température de 20°, pour apprécier le dépôt qui se forme. De plus, ils essaient la rancidité par l'alcool, qui dissout la partie rance. Il se forme deux couches ; on décante et l'on pèse le dépôt.

DES AUTRES CORPS GRAS EMPLOYÉS DANS LA SAVONNERIE

1° HUILE D'ARACHIDE

Produite par les graines de l'*arachis hypogœa*, ou pistache de terre, (légumineuses). Ces graines arrivent à Marseille des côtes d'Afrique, surtout des îles de Loos. Après trois pressions, dont deux à froid, on obtient environ trente pour cent d'huile. Elle est liquide, incolore quand elle est pure. Densité à 15° 0,9163.

2° HUILE DE COCO

Cette huile est apportée des Indes où on la retire de l'amande du *cocos nucifera* et du Brésil où elle est produite par l'*élaïs butyracea* (Palmiers).

Liquide sous les tropiques, elle se solidifie dès qu'elle est transportée dans un pays dont la température soit seulement de 16 à 18° centigrades, de sorte qu'en France elle est le plus souvent solide, opaque et onctueuse.

Elle donne avec la soude un savon cassant, très-mousseux. Ce savon, décomposé par un acide, donne un acide gras particulier, l'*acide cocainique*. $C^{27} H^{27} O^{4} = C^{27} H^{26} O^{3} + HO$. On la combine souvent à l'huile d'arachides ou à d'autres huiles riches en oléine.

3° HUILE DE COLZA

La graine de colza, *brassica campestris* (Crucifères), donne par expression environ trente-cinq pour cent d'une huile qui demande à être épurée par l'acide sulfurique, car elle retient toujours du mucilage.

Cette huile, qui est surtout récoltée en Alsace, est bien rarement expédiée dans le midi et sert plutôt dans le nord à la fabrication des savons mous.

4° HUILE DE COTON

Extraite des graines du Cotonnier bombace, *gossypium usitatissimum* (malvacées).

Cette huile se fabrique assez en grand à Marseille, et les fabricants de savon la mêlent souvent à d'autres corps gras.

5° HUILE DE LIN

Produite par la graine du *linum usitatissimum* (Linées).

A Marseille, des usines importantes fournissent sans cesse de cette huile, soit pour la peinture, soit pour la savonnerie. On sait que l'acide *linoleïque*, en absorbant rapidement l'oxygène de l'air, donne à l'huile de lin la propriété siccative. Les peintres augmentent encore cette propriété en faisant bouillir l'huile de lin avec de la litharge ou du bioxyde de manganèse.

Quoique cette huile se saponifie facilement quand elle est fraîche et pressée à froid, elle est peu avantageuse pour les savonniers. Ils ne l'emploient que mélangée à d'autres huiles, car elle forme avec la soude un savon jaune, mou, d'odeur désagréable, et elle fait prendre bientôt aux marbrures la couleur de la rouille.

6° HUILE D'OEILLETTE

OU HUILE BLANCHE

Fournie par la graine du pavot-œillette, *papaver somniferum* (Papaveracées).

Cette graine est noire et très-chargée d'huile. L'huile est incolore ou jaune d'or. Sa saveur, quand elle est pure, ressemble à celle de l'huile d'olive D. = 0,9249. Ne se solidifie qu'à — 18°. Rancit difficilement. Marseille en reçoit du nord une certaine quantité pour la fabrication des savons de *coupe ferme.*

7° HUILE DE PALME

Importée de la côte de Guinée, où elle est extraite du fruit de l'*avoira* de Guinée, Crocro, *elæis guineensis* ou *avoira elœis* (Palmiers).

Ce fruit, que les naturels désignent sous le nom de *maba*, est de la grosseur d'un œuf de pigeon, de couleur jaune doré ; il est pulpeux et renferme un noyau à trois valves.

De ce fruit, on retire deux huiles ; l'une extraite du sarcocarpe fibreux qui enveloppe le noyau du fruit ; l'autre tirée de l'amande même renfermée dans ce noyau. La dernière, qu'on appelle *beurre de palmier* ou de coco, est toujours concrète, peu abondante et n'arrive qu'accidentellement en Europe. La première est l'objet d'un immense commerce d'importation, surtout en Angleterre et en Amérique. Les ports de France et surtout Marseille en reçoivent relativement peu. Dans cette dernière ville, l'huile de palme est surtout employée aux savons de toilette. Les Anglais et les Américains en font au contraire des savons communs pour l'exportation. Elle est jaune orange, d'odeur agréable, liquide dans les pays chauds, concrète sous nos climats. Elle fond à 27°. Elle se saponifie parfaitement par les alcalis et donne un savon jaune et non rouge. On a souvent imité ce savon jaune en parfumant d'iris et en teignant avec du carcuma des savons fabriqués avec de l'axonge ou toute autre graisse.

D'après l'analyse de M. Frémy, elle se compose de trente-et-une parties de palmitine, soixante-neuf parties d'oléine ; d'un principe colorant uni à l'oléine et d'un principe odorant volatil.

8° HUILE DE SÉSAME

Contenue dans la graine du sésame jugeoline, *sesamum orientale* (Bignoniacées).

Le fruit du sésame est une capsule allongée, composées de côtes transversales et marquée de quatre sillons longitudinaux assez profonds; elle se divise en deux loges dont chacune est partagée par la saillie de l'angle rentrant du sillon, et renferme un grand nombre de petites graines ovoïdes, blanchâtres, attachées à un placenta central.

On distingue dans l'Inde trois variétés de *sesamum* :

La première, nommée *suffed-till*, a des semences blanches ;

La deuxième, appelée *kala-till*, a des graines colorées en partie ;

Enfin la troistème, le *tillee* ou *black till*, dont les graines sont d'un brun noirâtre (1).

C'est de cette dernière que l'on tire la plus grande partie de l'huile de sésame.

Les *sésames* arrivent de l'Inde, de Roumélie, des bords du Danube, de Volo et des bords de l'Hellespont.

Ceux du Levant produisent l'huile la meilleure et la plus abondante et donnent dans nos fabriques un rendement d'environ 50 pour cent après trois pressions dont deux à froid. Cette huile combinée à des huiles plus riches en acides gras solides est souvent employée dans la savonnerie, surtout en été.

Elle est d'un jaune doré, inodore ; s'oxyde à l'air et prend une faible saveur rance.

D. à 15° = 0.9230.

---

(1) Château. Corps gras industriels.

SUIF

C'est la graisse fondue des moutons, bœufs, vaches, veaux, taureaux, chèves, boucs et chevreaux.

Les suifs sont solides à la température ordinaire, blancs, blanc sale odorants, saponifiables, fusibles.

Ils sont composés, environ de stéarine et palmitine 80 pour cent, oléine 20 pour cent.

Au moment où on le retire des animaux, le suif est enveloppé dans des membranes et renfermé dans le tissu cellulaire. Dans cet état il est appelé suif en *branches* ou en *rames*.

Pour séparer le suif des cellules qui le contiennent on le soumet à une température élevée qui fond la graisse et la dilate. En même temps les cellules se crispent et finissent par crever en donnant issue à la graisse fondue. La partie liquide est passée à travers un tamis et on y ajoute 4 à 5 millièmes d'alun qui doivent faire déposer les quelques débris membraneux laissés en suspension. On appelle ce procédé, *methode* au *creton*.

On aide quelquefois l'action de la chaleur par l'addition d'une petite quantité d'eau acidulée avec 2 centièmes et demi d'acide sulfurique et chauffée à 105 ou 110°.

Ou bien on emploie de l'eau alcalinisée avec 500 grammes de carbonate de soude par hectolitre (1).

Le meilleur suif est celui fourni par les mâles adultes bien nourris, tels que les bœufs et les moutons. Le suif de mouton est le plus estimé.

Malgré l'énorme production du suif en France, l'industrie en fait venir de Russie, d'Italie, d'Angleterre et de l'Amérique du sud.

Le plus estimé après le suif *indigène* est celui de Russie.

Le suif est souvent falsifié par des graisses inférieures et par de l'eau qu'on y introduit par un battage prolongé. Les suifs anglais et américains sont quelquefois additionnés de kaolin, de carbonate de

(1) Malugati. Chimie, t. III.

chaux pulvérisé et de sulfate de baryte. Il est facile de déceler cette fraude en faisant fondre le suif avec dix fois son poids d'eau. Les matières minérales se précipitent.

Les savonniers emploient le suif surtout en été pour relever la faiblesse de certaines huiles.

III

DE LA SOUDE

Il ne se fait pas à Marseille de savon à base de potasse. On n'y produit que des savons à base de soude.

Je ne parlerai donc que de cet alcali.

La soude employée dans la savonnerie marseillaise, se fabrique aux environs de Marseille, sur les bords de la mer. Dans la même usine sont groupées la fabrication de l'acide sulfurique du sulfate de soude et de la soude. Les fours à sulfate sont ordinairement disposés de manière à ce que la flamme lèche la couche de chlorure de sodium étendue sur la sôle. La même flamme sert à opérer la transformation du sulfate au moyen du charbon et du carbonate de chaux. Les deux parties du four sont seulement séparées par un autel. Un ouvrier muni d'un ringard remue le mélange ou le retire quand l'opération est terminée. La soude est d'autant meilleure pour le savonnier qu'elle est plus riche en alcali et sa richesse en alcali est d'autant plus grande que tout le chlorure de sodium a été décomposé dans la première opération. Si elle contient du sel marin, ce sel empêche une partie de l'huile de se saponifier.

La soude peut être encore deeffctueuse si le charbon employé était de mauvaise qualité ou fournissait peu d'oxyde de carbone. Dans ce cas là, le sulfate de soude qu'elle contient viendrait gêner la saponification et former de plus des incrustations au fond des chaudières.

Une autre cause de la moindre richesse de la soude brute provient de ce que la houille ou la craie contenaient de l'alumine qui s'est combinée avec une partie de la soude, et de la silice qui s'est vitrifiée dans les fourneaux en formant du silicate de soude. Si le four à soude n'a pas été chauffé au rouge blanc. le degré alcalimétrique sera moins élevé. En outre les soudes donnent à l'analyse des sulfures et des sulfites de chaux et de soude.

Pour fixer la valeur de la soude, l'acheteur et le vendeur font faire chacun par un chimiste, un essai alcalimétrique.

L'essai se fait par le procédé Gay-Lussac au moyen d'une solution titrée d'acide sulfurique. On prend la moyenne des deux résultats. La soude brute quand elle a été préparée avec du sulfate suffisamment pur offre une richesse alcalimétrique assez constante. Elle contient ordinairement à peu près 36 0/0 d'alcali pur. Elle est d'un gris cendré et n'exhale aucune odeur. On estime surtout celle qui est poreuse et peu agrégée, car la lixiviation en est plus facile.

La soude dont nous venons de parler est la *soude douce*; nous avons dit qu'elle ne doit pas contenir de chlorure de sodium. Mais il en est une autre sorte qui est chargée de ce sel et que l'on fabrique spécialement sous le nom de *soude salée.* Elle s'emploie concurremment avec la première dans la cuite de certains savons. Elle est destinée à contracter la pâte de savon et à s'opposer à ce que le savon ne se dissolve dans les lessives. Elle se prépare de la même manière que la première, avec cette seule différence que la proportion d'acide sulfurique est beaucoup moindre. On obtient ainsi une sulfate renfermant de 30 à 40 pour 100 de chlorure de sodium. La soude qui en résulte contient d'ordinaire 20 à 25 0/0 d'alcali pur; 30 à 35 0/0 de sel marin; 2 à 5 0/0 de sulfate de soude, du charbon, du sulfate de chaux. De plus, elle est très-sulfurée; mais ici les sulfures sont plus avantageux que nuisibles, car cette soude sert à la confection des savons marbrés. Le sulfure développe la beauté et l'intensité de la marbrure.

Beaucoup de fabricants préfèrent saler eux-mêmes leurs soudes, car les soudes salées de fabrique n'ont presque jamais la même composition.

IV

FABRICATION DU SAVON

PRÉPARATION DES LESSIVES

Dans une fabrique de savon en marche, on a, après que la saponification est terminée, des lessives moins riches en alcalis. Ce sont ces lessives qui servent à en préparer de nouvelles. On triture parties égales de soude brute et de chaux éteinte, on les mélange et on les jette dans de grandes cuves rectangulaires ordinairement en tôle forte, appelées *barquieux*. Sur ce mélange de soude et chaux, on fait tomber les lessives dont nous venons de parler, qu'on appelle *recuits*. Dans les manufactures importantes, les *recuits* sont soutirés à la cave au moyen de pompes mues par la vapeur. Dans les usines ordinaires, des hommes les passent au moyen d'un espèce de seau de cuivre appelé *pouadou* muni d'un manche en bois de 6 à 7 mètres de long et les versent ainsi dans le *barquieu*. Quand le *barquieu* est plein, on laisse en contact pendant un certain temps, puis l'on ouvre un robinet placé à la partie inférieure du *barquieu* et l'on fait écouler le liquide dans un trou très-profond appelé *trou de barquieu*. La première lessive ainsi obtenue se nomme *bonne première* et marque de 25 à 28° à l'aréomètre Baumé. Les *barquieux* sont ordinairement alignés au nombre de quinze à vingt et plus sur un des côtés de la fabrique. Sur le mélange de terre alcaline on amène une autre lessive faible. Celle-ci s'empare encore d'une certaine quantité d'alcali et devient une *bonne seconde* marquant de 18 à 25°. On fait une troisième lixiviation avec une lessive épuisée, puis une quatrième avec de l'eau ; les liqueurs doivent être froides, car à cet état elles ont moins de facilité pour dissoudre les sulfures contenus dans la soude. Cette dernière marque encore 14 à 15 degrés. Dans

une bonne installation, chaque *barquieu* communique par un tuyau avec un petit canal de fonte de fer. Ces canaux sont alignés parallèlement le long de la série de barquieux et distribuent les lessives dans leurs trous respectifs qui sont placés dans les caves. Il ne reste plus alors au fond du barquieu qu'une substance terreuse verte formé d'oxy-sulfure de calcium, mélangé de sulfates, carbonates, hyposulfites et sulfures. Cette terre n'est d'aucun emploi, malgré toutes les recherches dont elle a été l'objet. Les fabricants sont obligés de payer un transport assez coûteux pour la faire jeter dans la mer à certains endroits désignés.

Pour les lessives salées, on ajoute du sel marin, au mélange de soude et chaux. Le sel destiné à cet usage est tenu dans une pièce ordinairement située au premier étage. Cette pièce est fermée par une clef dont la douane est dépositaire et ne s'ouvre qu'en présence d'un préposé.

Voilà donc les diverses lessives préparées.

On procède alors à l'*empatage*. Voici en quoi il consiste :

Dans de grandes chaudières dont la capacité est de 12 à 15 mètres cubes, on fait bouillir de la lessive marquant de 5 à 6°. Si l'huile est très chargée en oléine, on élève un peu le degré des lessives. Quand elle est bouillante on y fait arriver 4 à 5,000 kilos d'huile. Ces chaudières sont coniques et établies en maçonnerie. Le fond seul est en cuivre. Elles sont chauffées soit à feu nu, soit par la vapeur au moyen d'un serpentin placé au fond. On maintient l'action de la chaleur jusqu'à ce que toute l'huile soit émulsionnée et qu'on ne voie plus d'huile nager à la surface.

Pour plus de simplicité je commencerai par décrire la fabrication du savon marbré à l'huile d'olive, qui est le véritable savon de Marseille et dont la fabrication est la plus considérable.

Pour aider la combinaison, on agite le mélange avec un *redable*, sorte de pelle à long manche. Sitôt que la pâte est parfaitement homogène, on verse dessus de nouvelle lessive au même degré pour terminer l'*empâtage*, ce qui a lieu après une ébullition d'une vingtaine d'heures. C'est à ce moment qu'on ajoute environ deux kilogrammes de sulfate de fer destiné à donner la coloration bleue du savon marbré. On a alors dans la chaudière un savon très-alcalin et très-dilué, contenant

des sels étrangers. Pour opérer la séparation du savon d'avec cet excès de liquide, on fait l'opération du *relargage*, qui consiste à verser dans la chaudière une lessive salée. La pâte du savon s'ouvre, s'élargit (*relargage*), donne passage à l'eau qui entraîne les sulfates et carbonates et monte à la surface. (La lessive est employée salée pour que le savon ne se dissolve pas dans l'eau.) On arrête le feu et on laisse reposer pendant deux ou trois heures. Quand il s'est formé deux couches distinctes, on fait écouler la couche inférieure liquide au moyen d'un tuyau placé au fond de la chaudière. C'est là l'*épinage*. On ajoute de la lessive salée et plus concentrée (lessive forte), marquant 18 à 20° et l'on fait bouillir de nouveau. La pâte prend plus de consistance ; le corps gras s'unit à une plus forte proportion d'alcali. Au bout de quinze à vingt heures, on *épine* le liquide qui a cédé au savon son alcali pur et l'on fait le dernier versement de lessive. Chaque versement s'appelle *service*. On porte encore une fois à l'ébullition. A ce moment-là un échantillon de la pâte s'écaille en se refroidissant, sans toutefois cesser d'adhérer à la main par l'action du toucher.

La lessive est *épinée* et l'on en ajoute de nouvelle à 28 ou 30°, en continuant l'ébullition. Ce service peut se répéter cinq ou six fois suivant l'état de la pâte. On épine une dernière fois et le savon est terminé. Il s'écaille par la pression entre les doigts et glisse sans y adhérer.

Un homme étend alors une planche sur la chaudière, y monte dessus et brasse la pâte au moyen d'une longue pelle nommée *redable*. En même temps un autre ouvrier verse peu à peu sur toute la surface des lessives successivement plus étendues destinées à dépouiller la pâte de l'excès d'alcali et des substances salines dont elle est imprégnée. Les contre-maîtres ont l'attention de ne pas abuser de l'emploi des lessives faibles de peur de rendre la pâte trop liquide et de précipiter toute la partie noire au fond. Il n'y aurait pas alors de *marbrure* et l'on n'aurait qu'un savon entièrement blanc.

Quand on a ajouté du sulfate de fer il s'est formé un savon d'alumine et de fer moins soluble que le savon alcalin. Ce savon alumino ferrugineux se colore en bleu par l'action qu'exerce sur lui le sulfure des

lessives. Il reste interposé dans la pâte quand elle prend sa consistance. Et la marbrure sera d'autant plus belle que l'on aura ajouté plus de couperose et que la soude contiendra plus de sulfure.

Cette coloration bleue s'altère facilement sous l'influence de l'air et la marbrure jaunit, car le fer se peroxyde et le sulfure se transforme en sulfite. Les soudes délitées à l'air sont plutôt sujettes à donner des savons dont le bleu soit plus facilement altéré.

Nous avons laissé l'opération au moment où l'on ajoute des lessives en brassant la pâte. Quand ce travail, qu'on appelle *madrure* est terminé on fait couler la pâte de savon par un large canal en bois dans de grandes caisses plates en tôle appelées *mises*. Ces caisses sont ordinairement alignées sous des hangars où l'on profite d'un courant d'air pour activer le refroidissement.

On la laisse reposer 8 à 10 jours. Elle commence alors à durcir et à se fendiller dans toute sa masse pour livrer passage à la lessive qu'elle contient en excès. Celle-ci en vertu de sa plus grande densité forme une couche au fond de la mise et est surnagée par la couche du savon. Quand celle-ci est dure, un homme monte dessus, racle une sorte de croute blanchâtre qui s'y est formée, puis avec un compas et une règle trace la largeur des *pains*. Le savon est ensuite coupé avec un large couteau à long manche tiré par deux hommes et dirigé avec des chaînes par un troisième ouvrier. Les pains ainsi coupés sont divisés en *barres* au moyen d'un fil de cuivre tiré par deux hommes. Les barres sont estampillées à la marque de chaque fabricant, soit avec un timbre, soit avec une machine *ad hoc*. On les empile alors dans une pièce boisée nommée *eyssugan* où elles achèvent de se sécher avant d'être mises en caisses.

La confection du savon de Marseille demande ordinairement 28 jours.

Le savon blanc se prépare de la même manière que le savon marbré. Seulement on n'ajoute pas de couperose et sur la fin de l'opération on *liquide* le savon. C'est-à-dire qu'on le dissout au moyen de lessives très faibles qui précipitent au fond le savon aluminoferrugineux qui

peut s'être formé à la faveur du fer que les soudes renferment toujours.

Les lessives qui ont servi à l'empâtage retiennent toute la glycérine. Cette glycérine ne se sépare pas industriellement. Elle reste donc dans la lessive alors qu'ayant été révivifiée dans le *barquieu*, celle-ci sert à la coction du savon; une partie de cette glycérine pénètre alors dans les pores du savon qui peut en retenir ainsi environ deux centièmes à l'état libre.

Les fabricants de savon emploient ou l'huile d'olive seule ou l'huile d'olive mélangée aux huiles de graines et aux suifs. Les proportions varient suivant la saison. Ainsi si c'est en été qu'on se serve d'une huile de *ressence*, la proportion d'huile de graines qu'on y associera sera moindre qu'en hiver.

Le rendement est plus considérable pour les savons marbrés que pour les savons blancs. Un mélange de 50 pour cent d'huile d'olive et 50 pour cent d'huile de graine, sésame, arachide, lin ou suif produit 175 pour cent de savon bleu pâle. Si l'on fait du savon blanc et qu'on mélange par exemple parties égales d'huile de coco et d'huile d'arachide on n'aura que 155 pour cent de savon. Mais ce dernier savon peut renfermer plus d'eau que le précédent.

Un nouveau procédé de saponification a été indiqué en 1864 par M. Mège-Mouriés (1). Il consiste à faire passer les corps gras à l'état globulaire.

M. Mége-Mouriès émulsionne les corps gras avec de l'eau à 45° contenant en dissolution 5 à 10 pour 0/0 de savon. Par ce simple procédé le suif est facilement saponifié, quoique dans les conditions ordinaires il repousse les lessives de soude; l'oléine se combine facilement à la soude et donne en quelques heures un très-beau savon blanc.

(1) Comptes-rendus de l'Académie des Sciences. Année 1864, p. 864.

V

ANALYSE DES SAVONS

Dans la détermination de la valeur d'un savon on a à considérer :

1° La quantité d'humidité.

2° La proportion d'alcali combiné aux matières grasses.

3° La quantité d'alcali libre que le savon peut contenir.

4° La proportion de matière grasse.

5° La présence des matières étrangères minérales ou organiqnes qui peuvent y être mélangées accidentellement ou par intention.

1° QUANTITÉ D'HUMIDITÉ

Pour déterminer l'humidité d'un savon on pèse exactement 10 grammes de rognures de savon prises sur divers points du pain. Ce savon est mis dans une capsule tarée qu'on place dans une étuve chauffée à 100°. On le laisse dans l'étuve jusqu'à ce que deux pesées successives ne donnent plus de différence. Les savons blancs peuvent contenir jusqu'à 50 pour °/₀ d'eau, tandis que les savons marbrés n'en renferment jamais plus de 30 pour °/₀.

2° ALCALI COMBINÉ

Peser 10 grammes de savon et les calciner doucement et par fractions dans la moufle d'un fourneau de coupelle. La matière organique étant détruite, on dose l'alcali par le procédé alcalimétrique.

3° ALCALI LIBRE

La présence d'un alcali libre dans le savon est décelée par le protochlorure de mercure qui noircit par la moindre trace.

Pour doser cet alcali, on dissout dans l'eau distillée un poids donné de savon. On introduit dans cette liqueur du sel marin par petites portion pour coaguler et séparer le savon. L'alcali reste dans la solution salée. On décante et on lave le savon. On réunit l'eau du lavage à l'eau saline et on dose par l'alcalimétrie.

4° MATIÈRE GRASSE

On décompose dix grammes de savon par cent cinquante grammes d'acide sulfurique dilué au 1/12. On fait bouillir.

Les acides gras surnagent la liqueur.

On ajoute alors dix grammes d'acide stéarique qui, en se refroidissant, s'empare de la matière grasse et forme un gateau. Ce gateau est lavé et desséché. On le pèse et l'augmentation de poids de l'acide stéarique donne le poids de la matière grasse.

5° CORPS ÉTRANGERS

A. *Résine.* — On a souvent à rechercher si un savon contient de la *résine.* De plus, on a quelquefois à doser la résine qui est introduite avec intention dans certains savons dits *savons de résine.*

On la reconnaît en traitant la solution bouillante de savon par le sulfate de magnésie. On obtient ainsi un savon de magnésie insoluble et un composé soluble de résine et de magnésie. La résine est séparée du composé soluble par l'acide chlorhydrique. On la sépare au moyen de l'éther et on évapore celui-ci (Gottlieb).

Pour la doser, on peut se servir du procédé indiqué par M. J. Sutherland, basé sur ce fait, que la résine soumise à l'action de l'acide azotique bouillant se transforme en acide térébique, $C^{10} H^{14} O^{8}$, tandis que les acides gras, sauf l'acide oléique qui se transforme en son isomère, l'acide élaïdique, sont à peine modifiés.

On décompose un poids donné de savon par un acide. Le gateau obtenu avec les acides gras est lavé, séché, pesé et traité par l'acide azotique bouillant. On laisse refroidir et l'on pèse le nouveau gateau

d'acides gras. La différence d'avec le premier donne le poids de la résine (1).

B. *Matières gélatineuses.* — On dissout le savon dans l'alcool qu laisse insolubles les matières gélatineuses.

C. *Matières minérales pulvérulentes, acide silicique, craie, argile, sulfate de baryte.* — Ces substances sont précipitées dans une solution aqueuse de savon. Elles sont déterminées par leurs divers réactifs.

D. *Amidon.* — On dissout le savon dans l'eau froide ou bouillante. On sépare les acides gras au moyen de l'acide acétique et non un acide fort qui transformerait l'amidon en glucose. On forme un gateau avec de la stéarine et l'on essaie l'amidon par l'Iode.

EMPLOIS PHARMACEUTIQUES

DU SAVON DE MARSEILLE

Teinture de Savon;
Savon arsenical;
Emplâtre de Savon.

Vu et permis d'imprimer, | Bon à imprimer,
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris | *Le Directeur :*
A. MOURIER. | BUSSY.

(1) Bolley. Traité d'Analyse, p. 544.

Paris,—Typ. Ch. MARECHAL, 16, passage des Petites-Ecuries.